

Requested Patent: JP54143362A

Title: SKI SHOES ;

Abstracted Patent: JP54143362 ;

Publication Date: 1979-11-08 ;

Inventor(s): IWATA KAZUO; NIINO SHIGEO ;

Applicant(s): MITSUI PETROCHEMICAL IND ;

Application Number: JP19780048746 19780426 ;

Priority Number(s): JP19780048746 19780426 ;

IPC Classification: A43B5/04 ;

Equivalents: JP1243977C, JP59013202B

ABSTRACT:

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑯公開特許公報(A)

昭54—143362

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
A 43 B 5/04

識別記号 ⑮日本分類  
122 A 061.1

庁内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)11月8日  
6505—4F

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑰スキー靴

⑰特 願 昭53—48746

⑰出 願 昭53(1978)4月26日

⑰発 明 者 岩田一男

岩国市山手町二丁目61番16号

⑰発 明 者 新納繁雄

岩国市川西町一丁目6番5号

⑰出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2  
番5号

⑰代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

スキー靴

2. 特許請求の範囲

- (1) (a)可溶性メタジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる融媒系によつて重合されるエチレン含有量85ないし95重量%、密度0.86ないし0.91g/cm<sup>3</sup>のエチレン・1-ブテンランダム共重合体60ないし85重量%と、(b)ポリプロピレン40ないし15重量%とからなるポリオレフィン組成物を素材とすることを特徴とするスキー靴。

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定のポリオレフィン組成物を素材とするスキー靴に関する。

従来はスキー靴、とくにその外皮の素材としては、皮革が用いられていたが、近年生産性の向上やデザインの多様化等の理由から熱可塑性樹脂が用いられるようになり、射出成

形によるスキー靴の製造が行われている。

スキー靴の素材には、着用時に使用されることから、低温での可塑性、耐衝撃性および強度が要求され、更に使用後はストーブ等の暖房装置により乾燥するものであるため、ある程度の耐熱性が要求される。このような性能を有する熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリウレタンが最も好ましいとされているが、該樹脂は高価であるため、普及型には、オレフィン系共重合体であるエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の部分金属塩（アイオノマー樹脂）等が用いられているに過ぎない。しかし、これらの樹脂は、低温特性の点で十分であるとは言えない。一方、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム、ポリブタジエン等のゴムは低温特性が優れているが、架橋ゴムは架橋工程を必要とするため生産性の点で不利であり、一方未加硫ゴムは耐熱性および機械的強度が劣っているため、実用に供し得ない。

本発明は以上の点に鑑みなされたもので、低温

における柔軟性が優れ、機械的強度が良好で、かつ乾燥時の高温で変形することのない新規な素材を用いたスキー靴を提供することにある。

すなわち、本発明は、(a)可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系によつて重合されるエチレン含有量85ないし95モル%、密度0.86ないし0.918/ $\text{cm}^3$ のエチレン・1-ブテンランダム共重合体60ないし85重量%と、(b)ポリプロピレン40ないし15重量%とからなるポリオレフィン組成物を素材とすることを特徴とするスキー靴である。

本発明で用いるエチレン・1-ブテンランダム共重合体は、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、1-ブテンの存在下にエチレンを重合して得られるエチレン含有量85ないし95モル%、密度0.86ないし0.928/ $\text{cm}^3$ 、メルトインデックス0.1ないし30の重合体をいう。

重合用触媒に使用される可溶性バナジウム化合物としては、例えば四塩化バナジウム、オキシ三

塩化バナジウム、ジクロロエチルバナデート、バナジウムトリアセチルアセトネート、オキシバナジウムトリアセチルアセトネート等を挙げることができる。可溶性バナジウム化合物と組合されて重合触媒を構成する有機アルミニウム化合物としては、例えばエチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムモノプロミド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリド等を挙げることができる。重合は溶液状または懸濁状あるいはこの中間領域で行うことができ、何れの場合にも不活性溶剤を反応媒体とするのが好ましい。重合に使用される溶剤は炭素数6ないし12の脂肪族炭化水素で、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、灯油あるいはハロゲン化炭化水素たとえばメチルクロリド、エチルクロリド、エチレンジクロリドなどを単独、もしくは混合して使用することができる。重合温

度は通常0ないし100℃である。重合に際し、エチレンと1-ブテンの供給割合を調整し、必要のような分子量調節剤を適当に使用することにより前記のような性状のエチレン・1-ブテン共重合体を得ることができる。

本発明で用いるエチレン・1-ブテンランダム共重合体はエチレン含有量が85ないし95モル%、好ましくは87ないし93モル%の範囲にあることが必要である。エチレン含有量が85モル%未満であれば、組成物従つてスキー靴の機械的強度および耐熱性が劣り、95モル%を超えると低温での耐衝撃性、柔軟性が劣り、本発明の目的に適合しなくなる。共重合体の密度はエチレン含有量から決定されるが、0.86ないし0.918/ $\text{cm}^3$ 、好ましくは0.88ないし0.908/ $\text{cm}^3$ のものを使用することができる。

本発明で使用するポリプロピレンは、ローヘプタン不溶分が75%以上、好ましくは80%以上の結晶性ポリプロピレンを意味し、プロピレンの単独重合体およびプロピレンと10モル%以下のエチレ

ン、1-ブテンなどの他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を含む。ポリプロピレンの好ましいメルトインデックス (ASTM-D-1238-65T, 230℃) は好ましくは0.5ないし30の範囲で、0.5未満では組成物の成形性が劣り、靴の外観が劣り、30を超えると、引裂特性、引裂強度が低下する。

本発明では前記したエチレン・1-ブテンランダム共重合体(a)とポリプロピレン(b)の配合比は、(a)が60ないし85重量%、好ましくは70ないし80重量%対(b)が40ないし15重量%、好ましくは30ないし20重量%である。

ポリプロピレン(b)の量が上記範囲より多過ぎると靴の柔軟性、耐摩性が劣り、一方(b)の量が少な過ぎると、耐熱性、耐摩耗性等の機械的性質が劣る。

本発明のスキー靴の素材として用いるポリオレフィン組成物には更に耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、充填剤、着色剤、軟化剤、離燃剤、帯電防止剤等が本発明の目的を損なわない範囲に含まれていてもよい。

上記した組成物を調製するには、公知の任意の方法が採用でき、例えばV型ブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合する方法および/または押出機、エキシジローラ、バンバリーミキサー、ニーダー等の混練機により混練する方法を組合せて、あるいは単独で採用することができる。

組成物からスキー靴を調製する方法としては、どのような方法でもよいが、通常は射出成形法で製造される。成形時の樹脂温度は通常180℃ないし240℃、好ましくは200℃ないし220℃の範囲である。

本発明のスキー靴は主として前記したポリオレフィン組成物を素材とするが、そのみを素材とするものに限定されず、例えば、耐摩耗性を向上するため金属インサートが鞋底に補強されたものや、他の材料と樹脂層が組合わされたものも本発明のスキー靴に包含する。

本発明のスキー靴は、通常インナーブーツ、フットル、バンド等の付属品が取付けられて製品と

して実用に供される。

本発明のスキー靴は、低温での柔軟性、耐衝撃性が従来のエチレン・酢酸ビニル共重合体やアイオノマー樹脂を素材としたスキー靴よりも優れている。また耐熱性の点でアイオノマー樹脂を素材としたスキー靴を凌駕し、クリーナー等に対する耐ストレスクラック性、耐摩耗性等の点でエチレン・酢酸ビニル共重合体を素材としたスキー靴に比べて優れている。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例に固執されるものではない。

#### 実施例 1

重合器中でオキシ三塩化バナジウムとエチルアルミニウムセスキクロリドを重合触媒とし、重合溶媒ヘキサン中にエチレンと1-ブテンの混合ガス(エチレン90モル%、1-ブテン10モル%)と水素ガスを供給し、40℃、1 atm、滞留時間1時間の条件下で連続的に重合して得たエチレン

・1-ブテンランダム共重合体(メルトインデックス(190℃)6.5、エチレン含有量91モル%、密度0.895g/cm<sup>3</sup>、以下EBO-1と略す)75重量部およびプロピレン単独重合体(メルトインデックス(230℃)1.5、以下PPと略す)25重量部をヘンシェルミキサーで3分間混合後、65mmφ押出機で樹脂温200℃で造粒し、組成物(A)を調製した。次に上記ペレットを用い、射出成形機により、樹脂温200℃、射出圧力1000 kg/cm<sup>2</sup>でスキー靴を成形したところ外観の良好な成形品が得られた。

一方、組成物(A)からプレス成形により試験片を作成し、次の方法により評価した。

引張特性: JIS K 7113

引張強度: JIS F 8116

摩耗指数: JIS K 6902

張り附性率: ASTM D 1043

耐環境ストレスクラック性: ASTM D 1693

(耐SO<sub>2</sub>性)

使用薬品名: (株)シリコン系樹脂

東芝シリコンTSM-6851

(株)非シリコン系樹脂

リリザーゲンH-15-1

(株)クリーナー

ペンギンクリーナー

ビカント軟化点: JIS K 7206

実施例2~3、比較例1~2

EBOとPPの組成比を変える以外は実施例1と同様に行つた。以上実施例1~3、比較例1~2の結果を第1表に示す。

## 第 1 表

例			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
樹脂組成	EBO-1		75	70	80	100	50
	PP		25	30	20	0	50
引張特性	強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )		235	220	260	190	290
	伸び (%)		620	640	740	590	580
耐熱性	引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )		88	91	66	98	76
	摩耗指数 (mg)		8.8	9.1	8.1	15.0	6.4
	ピカフット軟化点 ( $^{\circ}\text{C}$ )		67	68	66	49	86
耐熱性	振り耐性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	50 $^{\circ}\text{C}$	110	110	100	90	200
		40 $^{\circ}\text{C}$	150	140	130	100	320
		25 $^{\circ}\text{C}$	210	190	170	120	610
		0 $^{\circ}\text{C}$	360	340	300	170	1240
		-20 $^{\circ}\text{C}$	540	500	450	280	1720
		-40 $^{\circ}\text{C}$	1450	1200	1100	1000	2560
果	耐 SO <sub>2</sub> 性 P <sub>10</sub> (時間)	シリコン系融出剤	>400				
		非シリコン系融出剤	>400				
		クリーナー	>400				

## 比較例 3

エチレンと1-ブテンの供給比を変える以外は実施例1と同様にして得られたエチレン含有率97モル%、メルトインデックス2.5、密度0.93  $\text{g}/\text{cm}^3$ のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(以下EBO-2と略す)をEBO-1に代えて用いる以外は、実施例1と同様に行つた。

## 比較例 4

エチレンと1-ブテンの供給比を変える以外は実施例1と同様にして得られたエチレン含有率83モル%、メルトインデックス1.5、密度0.86  $\text{g}/\text{cm}^3$ のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(以下EBO-3と略す)をEBO-1に代えて用いる以外は、実施例1と同様に行つた。

## 比較例 5

エチレン・酢酸ビニル共重合体(メルトインデックス12、酢酸ビニル含量12重量%、密度0.933  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、以下EVAと略す)を原料として用

いる以外は、実施例1と同様に行つた。

## 比較例 6

アイオノマー樹脂(商品名サーリン1855、デュガン社製、メルトインデックス0.9、密度0.95  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、以下サーリンと略す)を原料として用いる以外は、実施例1と同様に行つた。

以上、比較例3~6の結果を第2表に示す。

第 2 表

例		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
樹脂組成	EB0-2	75			
	EB0-3		75		
	PP	25	25		
	EVA			100	
	サーリン				100
測定結果	引張強度 ( $kg/cm^2$ )	260	180	220	335
	特性 伸び (%)	600	640	650	360
	引裂強度 ( $kg/cm$ )	83	68	70	93
	摩耗指数 (mg)	5.2	12.5	16.0	1.3
	ピカット軟化点 (°C)	70	51	60	54
	50°C	170	90	120	50
	40°C	190	130	140	80
	23°C	460	170	210	210
	0°C	850	270	480	820
	-20°C	1200	390	980	1120
	-40°C	1880	1230	1980	2020
耐 SO <sub>2</sub> 性 P <sub>10</sub> (時間)	シリコン系脱出剤	/	/	34	>400
	非シリコン系脱出剤			23	>400
	クリーナー			1	>400